

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165208

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/16				
25/04	1 0 2			
25/06				
25/08				
A 6 1 L 2/18				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-331478	(71)出願人	000191009 新東工業株式会社 愛知県名古屋市中村区名駅4丁目7番23号 豊田ビル内
(22)出願日	平成6年(1994)12月9日	(72)発明者	竹内 聡 愛知県豊川市諏訪3丁目123
		(72)発明者	山田 善市 愛知県岡崎市緑丘3丁目21-4
		(72)発明者	前川 正明 愛知県豊橋市石巻西川町赤砂利4-2
		(72)発明者	荻輪 晋 愛知県名古屋市中村区鳴海町字葉師山151

(54)【発明の名称】 防菌、防カビ、防臭用噴霧剤

(57)【要約】

【目的】 光がなくても長時間に亘って防菌、防カビ、防臭効果に優れた噴霧剤を提供することを目的とする。

【構成】 平均粒子径が0.3μm以下のセラミックス系抗菌剤0.1～10重量%、平均粒子径が0.2μm以下の二酸化チタン0.1～10重量%、表面処理剤0.01～5重量%、分散媒4.79～60重量%、及び噴霧剤15～95重量%からなる防菌、防カビ、防臭用噴霧剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 以下のセラミックス系抗菌剤 0.1～10重量%、平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下の二酸化チタン 0.1～10重量%、表面処理剤0.01～5重量%、分散媒4.79～60重量%、及び噴射剤15～95重量%からなる防菌、防カビ、防臭用噴霧剤

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紳士・婦人靴、スポーツシューズ、剣道の防具、浴室の壁などに直接噴霧・塗布することにより、長期間にわたって、人体に害を与えることなく、銀系無機抗菌剤の作用によりその部分の菌やカビの増殖を防止すると共に、菌やカビの増殖に伴って生じる悪臭を防止することができ、同時に含まれる二\*

\*酸化チタンの光触媒作用により、風呂などの壁・天井の雑菌・カビの増殖防止、台所・風呂用品のぬめり防止、トイレ臭の分解、事務所・家庭の部屋に付着したタバコ臭の分解、キッチンの壁に飛散した油汚れの分解、換気扇の油汚れの分解、テーブルクロス汚れの分解、便器・タイルの微生物による汚れ防止など生活空間の環境浄化に広く利用できる防菌、防カビ、防臭用噴霧剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術と問題点】従来、各種セラミックスに抗菌性物質を含ませた数多くのセラミックス系抗菌剤が提案されている。その例を表1に示す。

## 【0003】

## 【表1】

抗菌剤名称	使用セラミックス	抗菌性物質	特許公報番号例
銀ゼオライト	ゼオライト	銀イオン	特公昭13- 4422号
抗菌溶解性ガラス	ガラス	酸化銀など	特開昭62-210098号
抗菌性ゼオライト	ゼオライト	銀イオンなど	特開昭63-265809号
抗菌性無定形アルミノケイ酸塩	無定形アルミノケイ酸塩	銀イオンなど	特開平 1-164720号
抗菌性層間化合物	モンモリロナイトなど	アンミン銀など	特開平 1-221304号
抗菌性酸化チタン	酸化チタン	銀イオンなど	特開平 2- 6333号
抗菌性縮合リン酸塩	縮合リン酸塩など	銀イオンなど	特開平 2- 96508号
抗菌性リン酸ジルコニウム	リン酸ジルコニウム	銀イオンなど	特開平 3- 83905号
抗菌性アパタイト	ハイドロキシアパタイト	銀イオンなど	特開平 3-218765号
抗菌オキシ塩酸	オキシ塩酸	銀イオンなど	特開平 3-275627号
抗菌性ゼオライト	ゼオライト	アンミン銀など	特公平 4- 44923号
抗菌性リン酸複塩	リン酸複塩	銀イオンなど	特開平 5-284808号
抗菌性ジケイ酸	ジケイ酸	銀イオンなど	特開平 4-210606号
抗菌性リン酸塩層間化合物	リン酸塩層間化合物	チアゾールなど	特開平 5-213809号
抗菌性リン酸アルミニウム	リン酸アルミニウム	第4級アンモニウムイオン	特開平 5-124808号

【0004】表1に示すこれらセラミックス系抗菌剤は、抗菌性物質が単独では効果の持続性、熱安定性、液体だけでしか取扱えない不便性、他物質に対する反応安定性などで問題があり、これらの問題点を解決するためにセラミックスをマイクロカプセルとして利用しているものといえる。リン酸アルミニウムなどリン酸塩層間化合物は、層間にチアゾールあるいは第4級アンモニウムイオンなどを含ませたものであるが、一方銀イオン系のセラミックス抗菌剤はイオン交換などによりイオンの※50

※状態で保持している。

【0005】一方、特開昭63-250325号公報には、銀イオンをイオン交換で担持させた抗菌性ゼオライト、アルコール、及び、噴射剤を含む抗菌性スプレーが開示されている。しかし、上述の銀系無機抗菌剤はすべて粒子が大きく、直ぐに沈降し、長期間静置しておくときスプレー缶の底で凝集・固化し、いざ使う段で噴射できなかったり、噴射ノズルへの導入部分に凝集した粒子が詰まり、ガス抜けを生じるなどの致命的な不具合があった。ま

た、本発明者らは、すでに、平成 5 年特許願第 52943 号において、上記の問題に関連して平均粒子径が  $0.3\mu\text{m}$  以下の銀系無機抗菌剤微粒子、分散剤、及び、有機溶媒よりなり、分散性に優れたことを特徴とする銀系無機抗菌剤の微粒子懸濁液に関わる発明を開示し、更に平成 5 年特許願第249812号において、平均粒子径が  $0.3\mu\text{m}$  以下の銀系無機抗菌剤、分散媒、及び、噴射剤からなり、噴射ノズルを閉塞することがない抗菌・防臭用噴霧剤を提案している。しかし、噴霧されたセラミックス系抗菌剤の微粒子は、初期の防菌、防カビ、防臭効果は申し分の無いものであったが、徐々に微生物の死骸、有機物質の汚れが付着することにより、抗菌活性種である銀イオンなどを消耗するばかりでなく、隠蔽することにもなり抗菌効果の持続性に問題があった。

【0006】また、水溶液に半導体の粉末を分散し、その物質のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、光励起により生成した電子と正孔が半導体粒子表面に移動し、水溶液中のイオン種や分子種に作用して、水の分解など様々な反応を引き起こすことは、半導体光触媒反応としてよく知られている。二酸化チタンはバンドギャップが  $3\text{eV}$  と大きいことから、エネルギーの大きな紫外光しか利用できないと考えられていたが、最近になって、二酸化チタンの粒子径が小さくなるに連れて活性が飛躍的に高まる（約  $0.2\mu\text{m}$  以下で飽和）ことが分ってきた。その理由は粒子径が小さくなるに従って、粒子内部で生成した電子と正孔が再結合する前に、粒子表面に達しやすくなるからであると考えられている。

【0007】このような微粒子の二酸化チタンに蛍光灯や自然光などの弱い光を照射すれば、有機物質（微生物、微生物によるぬめり、油汚れ、悪臭、有害化学物質など）が速やかに分解されることを利用して、生活環境の様々な場面における浄化が可能となる。例えば、トイレ臭の分解、事務所・家庭の部屋に付着したタバコ臭の分解、キッチンの壁に飛散した油汚れの分解、換気扇の油汚れの分解、風呂などの壁・天井の雑菌・カビの増殖防止、台所・風呂用品のぬめり防止、テーブルクロスなどの汚れの分解、便器・タイルの微生物による汚れ防止、院内感染防止、空気中の細菌の殺菌などが挙げられる。しかし、光がないと全く効果がなくなるという根本的な欠点があった。

【0008】これら用途には微粉末の二酸化チタンでは取扱が困難であるため、特開平6-65012号公報には、チタンのアルコキシドから二酸化チタンのゾルを作り、ディップコーティング法によってガラス基板上にコーティングした後、乾燥、焼成し、透明で耐水性、耐熱性、耐久性に優れた二酸化チタン膜光触媒が提案されているが、これはガラス・セラミックスなど無機物質にしか利用できなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、セラミックス系抗菌剤に徐々に付着する微生物の死骸、有機物質の汚れにより、抗菌効果が短期間で無くなってしまうという問題を解決するものであり、かつ光がなくても長期間に亘って防菌、防カビ、防臭効果に優れた噴霧剤を安価に提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するために、本発明における防菌防カビ防臭用噴霧剤は平均粒子径が  $0.3\mu\text{m}$  以下のセラミックス系抗菌剤 0.1~10重量%、平均粒子径が  $0.2\mu\text{m}$  以下の二酸化チタン 0.1~10重量%、表面処理剤0.01~5重量%、分散媒4.79~60重量%、及び噴射剤15~95重量%からなることを特徴とする。本発明に用いるセラミックス系抗菌剤の平均粒子径は、長期間に亘って沈降せず分散性に優れた懸濁液を得るために  $0.3\mu\text{m}$  以下とすることが望ましい。平均粒子径が  $0.3\mu\text{m}$  を越えると短時間に沈降するようになり、安定した懸濁液が得られないので好ましくない。本発明に用いるセラミックス系抗菌剤は、銀イオンを各種の無機物質に担持した銀系無機抗菌剤、例えば、前述の、抗菌・防カビ性リン酸塩、殺菌性ゼオライト組成物、抗菌性ガラス、モンモリロナイト等の無機層状化合物の層間にアンミン銀を担持させた抗菌剤、難溶性リン酸塩や縮合リン酸塩に銀イオンを担持させた抗菌剤、リン酸ジルコニウムにイオン交換により銀イオンを担持させた抗菌剤、ハイドロキシアパタイトに銀イオンを吸着保持させた後焼成して得た抗菌剤、及び、メタケイ酸アルミン酸マグネシウムに銀イオンを担持させた抗菌剤などを制限なく利用できる。又、セラミックス系抗菌剤の量は、噴霧剤に対して、0.1~10重量%の範囲とすることが望ましい。0.1重量%未満では、多量にスプレーしなければ抗菌効果が得られず、10重量%を越えると過剰に付着し脱落しやすくなる。

【0011】本発明に係わる二酸化チタンは、平均粒子径が  $0.2\mu\text{m}$  以下のアナターゼ及びルチルの結晶形態のものを用いることができる。平均粒子径が小さいほど、少量で大きな面積をカバーでき、表面に付着したとき目立たないのでより望ましい。また、平均粒子径が  $0.2\mu\text{m}$  を越えると活性が劣る。また、二酸化チタンの量は噴霧剤に対して、0.1~10重量%の範囲とすることが望ましい。0.1重量%未満では、抗菌剤を十分にリフレッシュできず、10重量%を越えると噴霧したとき二酸化チタン粒子が抗菌剤を覆うことになり、逆に抗菌効果に悪い影響を与える。

【0012】本発明に用いる平均粒子径が  $0.3\mu\text{m}$  以下の銀系無機抗菌剤微粒子の製造は、粉碎媒体を用いて湿式で粉碎できる公知の媒体ミル、遊星ミル、振動ボールミル、ボールミル、などの湿式粉碎機を利用して行うことができる。粉碎媒体の直径は  $0.1\sim 5\text{mm}$  の範囲にあるものが望ましく、粉碎媒体の材質については、ガラス、

アルミナ、ジルコニアなどがあるが、湿式粉碎する銀系無機抗菌剤より硬い材質の粉碎媒体を用いるのがより望ましい。なお、粉碎を促進させ、懸濁液を安定にするために、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド系、アルキルアミン塩系、ポリカルボン酸系、フッ素系などの界面活性剤、トリエタノールアミンなどのポリアミン、メチルトリメトキシシランなどのシラン、ジメチルシリコンなどのシリコンオイルなどの分散剤を添加しても良い。なお、二酸化チタンの添加は、セラミックス系抗菌剤の粉碎過程で加えても良いし、抗菌剤の懸濁液に後から加えても良い。その際には二酸化チタンを抗菌剤の懸濁液に分散させるために公知の湿式粉碎機、攪拌機、超音波分散機などを利用することが望ましい。

【0013】本発明に係わる表面処理剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミドエチル・アミノエチル）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホススファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどのチタネート系カップリング剤、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムイソプロピレートモノセカンダリーブチレート、

【0014】アルミニウムセカンダリーブチレートなどのアルミニウムアルコレート、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートなどのアルミニウムキレート剤、アルキルリン酸エステル類、アスパラギン酸エステル類、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-

ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、ポリメチルグリシジロキシプロピルシロキサン、ポリオキシエチレンポリアルキルシロキサン、ポリアルキルアルコキシシロキサン共重合体などのシラン系カップリング剤、フッ素化炭素鎖含有アルミニウム化合物、及び、ポリフルオロアルキルリン酸エステル類、パーフルオロアルキルリン酸塩類、パーフルオロアルキルシラン類、パーフルオロアルキルシラザン類、ポリヘキサフルオロプロピレンオキシド類、パーフルオロアルキル基含有直鎖状オルガノシロキサン、パーフルオロアルキル基含有環状オルガノシロキサン、パーフルオロポリエーテルなどのフッ素油剤などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら表面処理剤は、親水性の表面を有するセラミックス系抗菌剤、及び二酸化チタンとよく結合する加水分解性の親水性基部分と、対象とするプラスチック、金属、ガラス、セラミックス、紙、または繊維などと親和性を持った官能基部分を有する表面処理剤を選定することがより好ましい。また、表面処理剤は、粉碎する前の抗菌剤、または抗菌剤の懸濁液に添加する前の二酸化チタンに直接加えて混合機などで表面処理してもよいし、粉碎時に加えても差し支えない。

【0015】本発明に係わる分散媒は、エタノール、メタノール、N-プロパノール、N-プロパノール、イソプロパノール、第二ブタノールなどのアルコール類、N-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロルエタン、フロン141b、フルオロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、エチレングリコールなどの多価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、ジメチルシリコンオイルなどのシリコン油類、及び水などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に用いる噴射剤としては、液化石油ガス（LPG）、ジメチルエーテル（DME）、及び、フロン類等を使用することができ、噴射剤の量は、噴射剤の単位重量当たりの気化気体の容積、粘度、比重、及び、分散液の比重、粘度等によっても異なるが、噴霧剤に対して、15~95重量%の範囲とすることが必要である。15%未満であると使用後の缶中に懸濁液が残る恐れがあり、95%を越えると使用後の缶中に主として噴射剤だけが残る、ほとんど噴射剤だけが噴射されることになり意味がない。

【0016】

【作用】本発明は上記のような構成を採用することによ

り、セラミックス系抗菌剤に徐々に付着し、抗菌効果を阻害する微生物の死骸、有機物質の汚れを、抗菌剤に付着している二酸化チタン光触媒の作用により、光があたっている間に、これら汚れが分解され、常にリフレッシュされることにより、また二酸化チタンの強い酸化力により抗菌剤表面の銀イオンが光や有機物で還元されて、抗菌力の著しく弱い金属銀になることも防止されるので、長期間に亘って優れた防菌、防カビ、防臭効果が得られる噴霧剤を安価に提供することができる。

【0017】

【実施例】

#### 1. セラミックス系抗菌剤の調製

〔参考実施例1〕抗菌・防カビ性リン酸塩の調製

25%リン酸水溶液 750mlを50℃に加熱し、攪拌しながら酸化亜鉛(ZnO) 194.7gを加えて反応させ、更に水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>) 35.4gを加えて反応させる。反応スラリーを室温に冷却した後、21ボールミルに移し、6時間練和してから硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>) 25.2gを添加し、更に4時間練和を続けた。得られた反応スラリーを水洗し、汙過した後、250℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末1」という)とした。粉末1に担持された銀イオンの含有量は、3.0重量%、平均粒径は2.7μmであった。

【0018】〔参考実施例2〕ゼオライトを担持体とした抗菌剤の調製

1/20M硝酸銀水溶液1500mlにナトリウムタイプのA型ゼオライト(東ソー製トヨビルダー)の乾燥物 250gを加え、室温にて3時間攪拌してから汉過し、水洗して過剰の銀イオンを除去した。これを110℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末2」という)とした。粉末2に担持された銀イオンの含有量は3.1重量%、平均粒径は3.1μmであった。

【0019】〔参考実施例3〕リン酸ジルコニウムを担持体とした抗菌剤の調製

1/20M硝酸銀水溶液1500mlにリン酸ジルコニウム(IXE-100;東亜合成化学製)の乾燥物 250gを加え、室温にて3時間攪拌してから汉過し、水洗して過剰の銀イオンを除去した。これを110℃で乾燥し、粉碎して粉末(以下「粉末3」という)とした。粉末3に担持された銀イオンの含有量は3.0重量%、平均粒径は0.72μmであった。

#### 【0020】2. 噴霧剤の調製

〔実施例1〕エタノール 3kgにチタネート系カップリング剤(味の素 製、品番KR TTS) 11g、参考実施例1で得た「粉末1」1kg、及び二酸化チタン(P25、デグサ社製、平均粒子径 21nm) 200gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。2mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラックス;新東工業製) 1150gを用い、1パス500ml/minの処理スピードで50

濃度 1重量%の液を調製した。その液120gをLPG155gと共に充填して容量420mlのスプレー缶を得た(以下、「噴霧剤A1」という)を得た。また、比較として二酸化チタンを加えないで同様に粉碎して得たスプレー缶を「噴霧剤A0」とする。

【0021】〔実施例2〕エタノール 3kgにチタネート系カップリング剤(味の素 製、品番KR TTS) 11g、参考実施例2で得た「粉末1」1kg、及び二酸化チタン(P25、デグサ社製、平均粒子径 21nm) 200gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。2mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラックス;新東工業製) 1150gを用い、1パス500ml/minの処理スピードで50パス行った。得られた液をエタノールで希釈して抗菌剤濃度 1重量%の液を調製した。その液120gをLPG155gと共に充填して容量420mlのスプレー缶を得た(以下、「噴霧剤B1」という)を得た。また、比較として二酸化チタンを加えないで同様に粉碎して得たスプレー缶を「噴霧剤B0」とする。

20 【0022】〔実施例3〕エタノール 3kgにチタネート系カップリング剤(味の素 製、品番KR TTS) 11g、参考実施例2で得た「粉末1」1kg、及び二酸化チタン(P25、デグサ社製、平均粒子径 21nm) 200gを加え、ホモジナイザーで10分間分散混合してから、媒体ミル(11パールミルPMIRL-V型、アシザワ製)を用いて湿式粉碎した。2mmφのアルミナ製の粉碎ビーズ(Vセラックス;新東工業製) 1150gを用い、1パス500ml/minの処理スピードで50パス行った。得られた液をエタノールで希釈して抗菌剤濃度 1重量%の液を調製した。その液120gをLPG155gと共に充填して容量420mlのスプレー缶を得た(以下、「噴霧剤C1」という)を得た。また、比較として二酸化チタンを加えないで同様に粉碎して得たスプレー缶を「噴霧剤C0」とする。

#### 【0023】3. 試験片の調製

〔実施例4〕実施例1～3で得た噴霧剤(A0, A1, B0, B1, C0, 及びC1)を用いアクリル変性塩化ビニルシート(カイダック1715、50mmx 50mm、筒中プラスチック製)に噴霧剤を1秒間噴霧した後、室温で乾燥した。抗菌剤表面を汚すために、その上にニュートリエントブロス培地 1 を噴霧し、乾燥した後、蛍光灯(100W)を12時間照射して試験片(それぞれ順に「試験片A0」、「試験片A1」、「試験片B0」、「試験片B1」、「試験片C0」、及び「試験片C1」)を得た。

#### 【0024】4. 防カビ試験

〔実施例5〕実施例4で得た試験片について防カビ試験を行なった。あらかじめ滅菌しておいたポテトデキストロース寒天培地をシャーレに入れ固化させた。その寒天培地の上に試験片(25x50x2.5mm)を置いた。0.005%スルホコハク酸ジオクチルナトリウム水溶液10mlに別途培養したアスペルギルス・ニガー(IFO 4414)を5白金

耳取り、遠心分離により胞子を分離する。その胞子をG P L P培地10mlに入れた菌液をシャーレのテストピースの上に噴霧し、室温で14日間培養した。その結果(表2)から、二酸化チタンを添加していない試験片(A 0, B 0, 及びC 0)は防カビ効果がほとんど無いが、本発明の噴霧剤による試験片(A 1, B 1, 及びC 1)は、顕著な防カビ効果が認められた。

【0025】

【表2】

試験片	カビ抗菌性
A 0	菌糸が表面を50～100%覆う
A 1	菌糸の生育なし
B 0	菌糸が表面を25～50%覆う
B 1	菌糸の生育なし
C 0	菌糸が表面を50～100%覆う
C 1	菌糸の生育なし

【0026】5. 抗菌性試験

〔実施例6〕実施例4で得た試験片を30mm×30mmに切り直して抗菌性試験を行なった。試験菌は乾燥に強い黄色ブドウ球菌 (IFO 12732)を普通寒天培地に移植し、35±1℃で16～24時間培養(前培養)した菌を普通ブイヨン培地に1白金耳移植し、35±1℃で16～20時間静置培養する。この静置培養した菌液 0.5mlを普通寒天培地50mlに混合してから、滅菌シャーレに流し込んで平板状に固化させ、35±1℃で16～20時間培養する。次に、接種用菌の培地表面に滅菌ビロード布(直径28mm)を置き、直ちにその上に重り(約30gシリコン栓)を乗せ、瞬時に重りを取り去ることにより、ビロード布に菌を付着

させる。菌が付着したビロード布を、滅菌シャーレに入れた試験片(30mm×30mm)の上に置いた後、重りに乗せて菌を試験片に転写(1～5×10<sup>5</sup>の菌が転写される)し、3時間後の試験片について、それぞれ試験片に付着している菌をS C D L P培地10mlを用いて滅菌シャーレ中に十分に荒い出し、この荒い出し液中の生菌数を、標準寒天培地を使用した寒天平板培地法(35～37℃で48時間培養)により測定した。その結果(表3)から、本発明の噴霧剤による試験片(A 1, B 1 及びC 1)は、顕著な抗菌性が認められた。

【0027】

【表3】

試験片	ブドウ球菌
(当初添加菌数)	3.7×10 <sup>5</sup>
A 0	4.0×10 <sup>5</sup>
A 1	<10
B 0	5.9×10 <sup>5</sup>
B 1	<10
C 0	3.3×10 <sup>5</sup>
C 1	<10

【0028】

【発明の効果】本発明による防菌、防カビ、防臭用噴霧剤は、安全性が極めて高く蛍光灯や自然光などの弱い光があれば、セラミックス系抗菌剤に付着した微生物の死骸、有機物の汚れを速やかに分解することができ、また二酸化チタンは抗菌剤表面の銀イオンを活性化するので、長期間に亘って優れた防菌、防カビ、防臭効果を発揮でき、生活環境の浄化に資すること大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

A 61 L 9/01

識別記号

片内整理番号

E

F I

技術表示箇所

**DERWENT-ACC-NO:** 1996-350119

**DERWENT-WEEK:** 199635

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Aerosols for bactericidal,  
fungicidal or deodorant use  
comprises ceramic antimicrobial  
agent, titanium di:oxide, surface  
processing agent, dispersing  
agent and spraying agent

**INVENTOR:** MAEKAWA M; MINOWA S ; TAKEUCHI S ;  
YAMADA Z

**PATENT-ASSIGNEE:** SINTOKOGIO LTD[SHII]

**PRIORITY-DATA:** 1994JP-331478 (December 9, 1994)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 08165208 A	June 25, 1996	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL- DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 08165208A	N/A	1994JP- 331478	December 9, 1994

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	A61L2/18 20060101
CIPS	A01N25/04 20060101
CIPS	A01N25/06 20060101
CIPS	A01N25/08 20060101
CIPS	A01N59/16 20060101
CIPS	A61L9/01 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 08165208 A

**BASIC-ABSTRACT:**

Aerosols comprise 0.1-10 wt. % ceramic antimicrobial agent of less than 0.3 micron average particle size, 0.1-10 wt. % titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) of less than 0.2 micron average particle size, 0.01-5 wt. % surface-processing agent, 4.79-60 wt. % dispersing agent and 15-95 wt. % spraying agent.

The ceramic antimicrobial agents may be prepd. by immobilising silver ion on inorganic carriers, e. g. zeolite, glass, montmorillonite, hydroxyapatite. TiO<sub>2</sub> may be used in a form of anatase-type or rutile-type crystals.

USE/ADVANTAGE - The aerosols are used in decomposition of odour in bathroom, cigar smell stuck to the wall of office or home, and oil stain on the wall of kitchen; prevention of growth of bacteria or fungi in bathroom, prevention of slime of kitchenware; removal of stains on a tablecloth, etc. TiO<sub>2</sub> particles act on organic materials (microorganisms, slime, odour, etc.) to decompose



under weak light such as fluorescent lamp or natural light. TiO<sub>2</sub> also activates silver ion on the surface of antimicrobials. The action is maintained over a long period of time.

In an example, into 3 kg EtOH were added 11 g titanate-coupling agent (Ajinomoto KK; Product no. KR TTS), 1 kg antimicrobial ceramics powder (prepd. from a slurry of 750 ml 25 % phosphate buffer, 194.7 g ZnO, 35.4 g Ca(OH)<sub>2</sub> and 25.2 g AgNO<sub>3</sub> by drying at 250 deg. C. and pulverisation; particle size 2.7 micron) and 200 g TiO<sub>2</sub> (particle size 21 nm), and the mixt. was homogenised for 10 mins. and pulverised with a medium mill (1150 g of alumina beads of 2mm in diameter). The soln. was diluted with EtOH to give a liquid contg. 1 wt. % antimicrobials. This (120 g) was filled in a spray can (420 ml volume) together with 155 g LPG.

**TITLE-TERMS:** AEROSOL BACTERIA FUNGICIDE DEODORISE  
COMPRISE CERAMIC ANTIMICROBIAL AGENT  
TITANIUM DI OXIDE SURFACE PROCESS  
DISPERSE SPRAY

**DERWENT-CLASS:** D22 E32 P34

**CPI-CODES:** D09-B; E35-K02;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\*  
Fragmentation Code A422 A940 C108  
C550 C730 C801 C802 C803 C804  
C805 C807 M411 M781 P220 P241  
Q030 Q261 Q337 Q604 R011 R032  
Specific Compounds R01966  
Registry Numbers 132811 132812  
132813 155480 686

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-** ; 0245U ; 1502U ;  
**NUMBERS:** 1520U ; 1760U ; 1966U

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** 1996-110523

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 1996-295239